

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-21402

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号  
C 08 F 8/00 6946-4 J  
B 01 J 39/20 7918-4 G  
47/12 7918-4 G  
C 08 J 5/22 1 0 1 7415-4 F

⑭ 公開 昭和57年(1982) 2月4日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 陽イオン交換体の製造方法

徳山市御影町1番1号徳山曹達  
株式会社内

⑯ 特 願 昭55-93903

⑰ 出 願 人 徳山曹達株式会社

⑱ 出 願 昭55(1980) 7月11日

徳山市御影町1番1号

⑲ 発 明 者 井原啓文

明 細 書

1. 発明の名称

陽イオン交換体の製造方法

2. 特許請求の範囲

陽イオン交換基または陽イオン交換基の導入に適した官能基を有するモノマー、ハロゲン置換アルキル基と不飽和結合を有する芳香族化合物、およびアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを主体とするモノマー混合物を重合した後、架橋処理し、必要に応じ陽イオン交換基を導入することを特徴とする陽イオン交換体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は陽イオン交換体の製造方法に関する。

従来の陽イオン交換体の骨格はスチレン-ジビニルベンゼン系が主体であり、予めスチレン-ジビニルベンゼンの架橋高分子体を製した後、陽イオン交換基を導入する方法が主

流を成している。また最近では、後架橋によつて陽イオン交換体を得る方法も提案されている。例えば、特公昭49-33356号では、スチレン-クロロメチルスチレン共重合物を硫酸で架橋とスルホン化を同時に行い、陽イオン交換樹脂および陽イオン交換膜が得られている。

従来のスチレン-ジビニルベンゼン系の架橋高分子体を母体とするイオン交換体は、そのスチレンとジビニルベンゼンの共重合物中の割合が重合の初期と後期において異なるために、架橋構造が不均質であることが知られている。これに対して、上記した如き後架橋によつて得られるイオン交換体は架橋密度が均一であり、一般にかかる均一な架橋密度を有し且つ均一なポアサイズを有するイオン交換樹脂および膜はアイソポラス型と呼ばれている。特にイオン交換膜の場合には、その架橋構造がより均質なものと、電気化学的性質そのほかが良好であることは言うまでも

## 特開昭57-21402 (2)

ない。

本発明者は上記した後者の後架橋によつて架橋構造の均質なイオン交換膜の合成に関して、鋭意研究の結果、スチレン-クロロメチルスチレン系に特定された第3成分を共重合させることによつて、電気化学的性質の極めて優れた陽イオン交換膜が得られることを知見し、本発明を提供するに至つたものである。

本発明は陽イオン交換基または陽イオン交換基の導入に適した官能基を有するモノマー、ハロゲン置換アルキル基と不飽和結合を有する芳香族化合物、およびアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを主体とするモノマー混合物を重合した後、架橋処理し、必要に応じて陽イオン交換基を導入することを特徴とする陽イオン交換体の製造方法である。

従来のスチレン-ジビニルベンゼン系陽イオン交換体においても、第3成分としてアクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなど種々の共重合可能なモノ

マーを用いることは知られている。また前記した特公昭49-33356号の後架橋による陽イオン交換体の製造においては、スチレンとアクリル酸-γ-ブチルを用いクロロメチルスチレンと共重合した実施例が開示されている。しかしながら、スチレン-クロロメチルスチレン系に種々の共重合可能な第3成分モノマーから選択されて、特にアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを共重合させることによつて、電気化学的性質などの更に優れた陽イオン交換体が得られることが示唆された事実はない。

本発明の方法により得られる陽イオン交換膜は、電気抵抗が小さく且つ表面が滑らかで弾力性を有するしなやかな性質を有する。即ち、スチレン-ジビニルベンゼン系の陽イオン交換膜は勿論のこと、単にスチレン-クロロメチルスチレン系の陽イオン交換膜に比べても、本発明の陽イオン交換膜は上記した性質に優れており、例えば同一電気抵抗の膜で

比較すると塩の拡散が少なく電流効率が高い。したがつて、本発明の陽イオン交換膜を例えば海水濃縮の電気透析に用いる場合には、濃度の高いかん水を得ることができる。また後記した比較例として示したスチレン-クロロメチルスチレン系にアクリル酸メチルを共重合して得た陽イオン交換膜に比べても、本発明の陽イオン交換膜が有する電気化学的性質の優位性が明らかである。

かかる本発明の陽イオン交換膜が優れた電気化学的性質を発揮する理由について詳細は明らかでないが、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを共重合させることによつてクロロメチルスチレンの重合が均一に行われる結果、後架橋によつて均質な架橋構造が形成されるものと推測する。したがつて、本発明による陽イオン交換体は膜状物に限らず例えば粒状の陽イオン交換樹脂にも均質な架橋構造の付与が十分に期待される。

本発明において使用されるイオン交換基ま

たはイオン交換基の導入に適した官能基を有するモノマーとしては、スチレン、スチレンスルホン酸誘導体、ビニルスルホン酸誘導体、アクリル酸エステル、無水マレイン酸などである。またハロゲン置換アルキル基と不飽和結合を有する芳香族化合物としては、クロロメチルスチレン、クロロメチルビニルナフタレン、ブロモメチルスチレン、ブロモメチルビニルナフタレンなどである。

上記イオン交換基またはイオン交換基の導入に適した官能基を有するモノマーとして一般に用いられるスチレンに対して、ハロゲン置換アルキル基と不飽和結合を有する芳香族化合物は少なく用いることにより、架橋反応に与からない芳香族にイオン交換基が導入される。したがつて、かかる芳香族化合物の使用割合は、イオン交換基またはイオン交換基の導入に適した官能基を有するモノマー100重量部に対して、一般に1〜50重量部である。また本発明においてアクリロニトリルま

## 特開昭57-21402 (3)

たはメタクリロニトリルの使用量を増加させるにしたがつて、得られる共重合体に対する架橋反応が容易になり、電気抵抗の小さな且つしなやかな性質の陽イオン交換膜を得ることができる。しかしながら、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの使用量が增大すぎると、得られる陽イオン交換体の交換容量が減少する。したがつて、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの使用割合は、イオン交換基またはイオン交換基の導入に適した官能基を有するモノマー100重量部に対して、一般に1〜50重量部、好ましくは10〜30重量部である。

本発明の陽イオン交換体の製造方法は、上記したモノマー混合物を用いて、公知の粒状イオン交換樹脂、イオン交換膜などの製法に準じて実施される。したがつて、目的とする陽イオン交換体に応じて、そのほか重合触媒、可塑剤、増粘剤あるいは補強材としての微粉末熱可塑性高分子物質、基材などが適宜に用

いられる。重合触媒としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル、ジクミルパーオキサイドなどである。可塑剤としては、例えばジオクチルフタレート、ジブチルフタレートなどである。微粉末の熱可塑性物質としては、例えばポリエチレン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、NB<sub>2</sub>R、SB<sub>2</sub>R、ポリブタジエンなどである。基材としてイオン交換膜の製造用には無機質、有機質を問わず、例えば硝子繊維、毛、ビニロン、カネカロン、テビロン、テトロン、サラン、ナイロン、ボンネル（以上、商品名）、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの布状物あるいは網状物が用いられる。

本発明の方法における陽イオン交換体の製造は、調製されたモノマー混合溶液を重合した後、得られる高分子母体に架橋処理および必要に応じて陽イオン交換基の導入を行う。

架橋処理は一般に硫酸、塩化アルミニウム、四塩化スズ、四塩化チタンなどのフリーデル・クラフト触媒を用いて行うことができる。なお、陽イオン交換基としてスルホン基を導入する場合には、濃硫酸、クロルスルホン酸またはこれらの混合物を用いることによつて架橋が同時に達成される。また陽イオン交換基の導入はスルホン基のほかカルボキシル基、ホスホン基などを公知の方法によつて導入される。

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらによつて何ら制限されるものではない。

## 実施例 1

スチレン10重量部、クロロメチルスチレン2重量部、アクリロニトリル2重量部、ジオクチルフタレート1重量部および微粉末ポリ塩化ビニル1重量部を加熱混合したモノマー混合液に、ベンゾイルパーオキサイド0.2重量部を添加し、ポリ塩化ビニル布に塗布した後、加熱重合して高分子膜母体（原膜）を

得た。得られた原膜を硫酸-クロルスルホン酸（1:1）の液において、40℃で1時間処理して陽イオン交換膜とした。

この陽イオン交換膜はしなやかな感触を有し、取扱いが容易であり、0.5-NaCl（25℃）中での電気抵抗が1.2Ω-cmであつた。

また、この陽イオン交換膜と陰イオン交換膜（徳山曹達社製、ネオセプタAFS-4F）とを組合せた電気透析槽において、温度30℃、電流密度3A/dm<sup>2</sup>の条件下で海水を濃縮した結果、得られるカン水中の塩素イオン濃度は3.4規定であつた。

## 実施例 2

実施例1において用いたアクリロニトリルの代りにメタクリロニトリルを使用し、同様の操作で陽イオン交換膜を得た。

その結果、アクリロニトリルの場合と同様にしなやかで表面状態の良好な陽イオン交換膜で、0.5N-NaCl（25℃）中での電気抵抗は1.3Ω-cmであつた。また、この陽イ

オン交換膜を用いて、実施例1におけると同様に海水の濃縮を行った結果、塩素イオン濃度が3.5規定のカン水を得た。

#### 比較例 1

スチレン10重量部、クロロメチルスチレン2重量部、ジオクチルフタレート1重量部、微粉末ポリ塩化ビニル1重量部を用いて、実施例1と同様の操作で陽イオン交換膜を得た。

この陽イオン交換膜は実施例1および2で得られた膜に比べて硬く、0.5N-NaCl(25℃)中での電気抵抗は3.5Ω-cmであつた。また、この陽イオン交換膜を用いて、実施例1におけると同様に海水の濃縮を行った結果、塩素イオン濃度が3.4規定のカン水を得た。

#### 実施例 3

スチレン10重量部、クロロメチルスチレン3重量部、アクリロニトリル1重量部、ジオクチルフタレート1重量部および微粉末ポリ塩化ビニル1重量部を加熱混合し、高粘度

と全く同様にして陽イオン交換膜を得た。

この陽イオン交換膜の性質は、イオン交換容量が2.5 meq/g, 0.5N-NaCl(25℃)中の電気抵抗が2.7Ω-cmであつた。また実施例2と同様に海水を濃縮した結果、カン水中の塩素イオン濃度は3.4規定であつた。

#### 特開昭57-21402 (4)

を有するモノマー混合液を得た。これに触媒としてベンゾイルパーオキサイドを加えて、ポリ塩化ビニル布に塗布した後、加熱重合して高分子膜母体(原膜)を得た。この原膜を硫酸-クロルスルホン酸(1:1)の混合液において40℃で1時間処理した後、10%苛性ソーダ水溶液において室温で1時間処理して陽イオン交換膜を得た。

この陽イオン交換膜はしなやかな感触を有し、イオン交換容量が2.6 meq/g, 0.5N-NaCl(25℃)中での電気抵抗が1.8Ω-cmであつた。また、この陽イオン交換膜を用いて実施例1と同様に海水濃縮を行った結果、カン水中の塩素イオン濃度は3.7規定であつた。

#### 比較例 2

スチレン10重量部、クロロメチルスチレン3重量部、メチルメタクリレート1重量部、ジオクチルフタレート1重量部および微粉末ポリ塩化ビニル1重量部を用いて、実施例2

特許出願人

徳山曹達株式会社